

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年9月18日 (18.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/076202 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B41M 5/00 東京都 北区 王子5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/02754
- (22) 国際出願日: 2003年3月7日 (07.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-065014 2002年3月11日 (11.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子1-4-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 近藤 登 (KONDO, Noboru) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 吉田 義雄 (YOSHIDA, Yoshio) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 岩崎 和博 (IWASAKI, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 遠藤 昭一 (ENDO, Shoichi) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子5-21-1 日本製紙株式会社 商品研究所内 Tokyo (JP). 小林 剛 (KOBAYASHI, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒114-0002
- (74) 代理人: 滝田 清暉, 外 (TAKITA, Seiki et al.); 〒160-0021 東京都 新宿区 歌舞伎町2-41-12 岡荃ビル7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: INK-JET RECORDING MEDIUM AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: インクジェット記録媒体及びその製造方法

(57) Abstract: An ink-jet recording medium which comprises a support having gas permeability and, formed thereon, a recording layer containing alumina and poly(vinyl alcohol); and a method for producing the ink-jet recording medium which comprises applying a liquid coating material for the recording layer on a support, applying a liquid treating material containing a salt of boric acid and a water-soluble magnesium salt on the recording layer being still in a wet state, and then crimping the resulting recording layer being still in a wet state onto a heated mirror-finished surface, followed by drying.

(57) 要約: 透気性を有する支持体上に、アルミナとポリビニルアルコールを含有する記録層を有するインクジェット記録媒体。このインクジェット記録媒体は、支持体上に上記記録層用塗液を塗工し、該記録層が湿潤状態にあるうちにぼう酸塩と水溶性マグネシウム塩を含有する処理液を塗布し、前記記録層が湿潤状態にあるうちに、加熱した鏡面仕上げ面に該記録層を圧着し乾燥することにより製造する。

WO 03/076202 A1

明 細 書

インクジェット記録媒体及びその製造方法

5 技術分野

本発明はインクジェット記録媒体に関し、特に銀塩写真並の光沢感を有する、高品位のインクジェット記録媒体及びその製造方法に関する。

背景技術

- 10 一般にインクジェット記録方式は、種々の機構によってインクの小滴を吐出し、記録媒体上に付着させることによってドットを形成し、記録を行うものである。この記録方式は、ドットインパクトタイプの記録方式に比べて騒音がなく、またフルカラー化が容易である上、高速印字が可能であるなどの利点がある。一方、インクジェット記録に使用されるインクは、通常直接染料や酸性染料などを用いた水性インクであるため、乾燥性が悪いという欠点がある。
- 15

- このようなインクジェット記録方式に用いられるインクジェット記録媒体に対して要求される特性としては、インク乾燥速度が速いこと、印字濃度が高いこと、インクの溢れや滲みがないこと、更に、インクを吸収することにより記録媒体が波打ちしないこと等が挙げられる。これらの特性を追求した高画質のインクジェット記録媒体を製造する方法は既に提案されている(特開昭62-95285号、同63-264391号、特開平2-274587号、同5-59694号各公報等)。
- 20

- これらの製造方法は、何れも合成シリカを主成分とする顔料、及び結着剤とからなる記録層を、未乾燥の湿潤状態にあるうちに、加熱された鏡面仕上げ面に圧着して鏡面を写し取ると同時に乾燥させ、高光沢のキャストコート紙を得るものであるが、このようにして形成させた最表層の光沢感は低く、銀塩写真並の光沢感を実現するということは出来なかった。
- 25

一方、基紙の少なくとも一方の面に白色顔料等を添加したポリオレフィン被覆層を有する樹脂被覆紙(いわゆるレジンコートペーパー)上に、ポリビニルアル

コール、ゼラチン等の親水性バインダー及び無機微粒子を含有する記録層を設けた、銀塩写真調のインクジェット記録媒体が提案されている（特開平10-119423号公報、特開平11-20306号公報等）。しかしながら、これらのインクジェット記録媒体の場合には、透気性のない樹脂被覆紙を支持体として用いるため、記録層を塗布した後の乾燥に時間がかかり、生産性が極めて低いという欠点があった。

本発明者らは、上記の欠点を解決する為に鋭意検討した結果、透気性を有する支持体上にポリビニルアルコールを含有する記録層を塗工し、未だ湿潤状態にある該記録層の表面を、ほう酸塩を含有する液で処理し、該記録層が湿潤状態にあるうちにその表面を加熱された鏡面仕上げ面に圧接して乾燥することにより、記録層の強度が強くなり、表面の光沢が極めて良好なインクジェット記録媒体を得ることができることを見出した。

しかしながら、この様にして得られたインクジェット記録媒体は、クリアファイル等のプラスチックシートに挟んで長期間保存した場合に、白色部が黄変するという欠点のあることが判明した。そこで、本発明者らは上記の欠点を解決する為にさらに検討を進めた結果、ほう酸塩を含有する処理液中に水溶性マグネシウム塩を同時に配合することにより、ファイル保存時に黄変することのないインクジェット記録媒体を得ることが出来ることを見出し、本発明に到達した。

従って、本発明の第1の目的は、銀塩写真並の光沢感を有するとともに記録層の強度が強い上、ファイル保存時に黄変することのないインクジェット記録媒体を提供することにある。

本発明の第2の目的は、銀塩写真並の光沢感を有するとともに記録層の強度が強い上、ファイル保存時に黄変することのないインクジェット記録媒体を製造する方法を提供することにある。

発明の開示

本発明は、透気性を有する支持体上に、アルミナとポリビニルアルコールを含有する記録層を設け、湿潤状態にある記録層上に前記ポリビニルアルコールを凝固させる作用を持つ処理液を塗布し、前記記録層が湿潤状態にあるうちに、加熱

した鏡面仕上げ面に前記記録層を圧着して乾燥することにより、該記録層表面に光沢を付与してなるインクジェット記録媒体であって、前記処理液中にほう酸塩と水溶性マグネシウム塩が含有されていることを特徴とするインクジェット記録媒体及びその製造方法によって達成された。

- 5 上記処理液中のほう酸塩と水溶性マグネシウム塩の濃度は、それぞれ無水物換算で0.4～6重量%及び0.5～6重量%であることが好ましく、また、上記水溶性マグネシウム塩は、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム及び硝酸マグネシウムの中から選ばれた少なくとも1種の塩であることが好ましい。また、上記処理液中に更にほう酸を含有させることにより、記録層の光沢感をさらに向上させることが出来る。
- 10

発明を実施するための最良の形態

- 本発明で使用される透気性の支持体は公知のものの中から適宜選択して使用することができるが、好ましくは紙（塗工紙、未塗工紙等）を用いる。該紙の原料
- 15 パルプとしては、化学パルプ（針葉樹の晒または未晒クラフトパルプ、広葉樹の晒または未晒クラフトパルプ等）、機械パルプ（グランドパルプ、サーモメカニカルパルプ、ケミサーモメカニカルパルプ等）、脱墨パルプ等を単独または任意の割合で混合して使用することが可能である。尚、前記紙のpHは、酸性、中性、アルカリ性のいずれでも良い。また、紙中に填料を含有させることによって紙の不
- 20 透明度を向上させることができるという観点から、填料を含有させることが好ましい。このような填料は、水和珪酸、ホワイトカーボン、タルク、カオリン、クレー、炭酸カルシウム、酸化チタン、合成樹脂填料等の公知の填料の中から適宜選択して使用することができる。

- 本発明のインクジェット記録媒体の記録層に含有されるアルミナとは顔料の1
- 25 種であり、水酸化アルミニウムを焼成すること等によって得られるアルミニウムの酸化物である。アルミナの結晶形態は数多く知られており、例えば α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ等を挙げることができる。本発明においては、画像部の擦過性を向上させるという点で、特に γ -アルミナを用いることが好ましい。

アルミナの粒子径やBET比表面積は、必要に応じて適宜選択することが出来るが、平均粒子径が1.0～4.0 μm のアルミナを用いることが好ましい。より好ましいアルミナの平均粒子径は1.5～3.3 μm である。なお、アルミナの平均粒子径は、レーザー回折法や散乱法により測定することができる。

- 5 さらに、本発明の効果を損なわない範囲で、他の顔料、例えばシリカ、カオリン、タルク、炭酸カルシウム、二酸化チタン、クレー、酸化亜鉛等を含含有させても良い。

- 本発明における記録層には、結着剤としてポリビニルアルコールが含有される。ポリビニルアルコールを用いることにより、記録層の透明度が向上し、銀塩写真
10 に近い光沢感が得られるだけでなく、印字濃度が向上し、鮮やかな記録画像を得ることができる。印字濃度の向上は、染料インクを用いた場合に顕著である。

- また、ポリビニルアルコール以外の結着剤として、本発明の効果を損なわない程度で、酸化澱粉、エステル化澱粉等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、カ
15 ゼイン、ゼラチン、大豆タンパク、スチレン-アクリル樹脂及びその誘導体、スチレン-ブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン、酢酸ビニルエマルジョン、塩化ビニルエマルジョン、ウレタンエマルジョン、尿素エマルジョン、アルキッドエマルジョン及びこれらの誘導体等を配合しても良い。

- 記録層中の結着剤の配合量は、顔料100重量部に対して5～30重量部である
20 ことが好ましく、特に20重量部以下であることが好ましいが、必要な記録層強度が得られる限り、特に限定されるものではない。結着剤の配合量が少ないと記録層の強度が低下しやすく、多いとインク吸収性が低下しやすい。

- また、ポリビニルアルコールの配合量が少ないと白紙光沢が出にくい傾向があるため、記録層における結着剤中のポリビニルアルコールは30重量%以上、特
25 に50重量%以上であることが好ましい。

本発明においては、前記支持体上に上記の記録層を塗布した後、該記録層中のポリビニルアルコールを凝固させることのできる処理液（以下処理液ともいう）で処理する。この場合のポリビニルアルコールを凝固させる作用を持つ処理液として、本発明においては、少なくともほう酸塩及び水溶性マグネシウム塩を含有

する処理液を用いるが、特に、ほう酸を更に含有させることが好ましい。尚、水溶性マグネシウム塩は、後記する如くインクジェット記録媒体のファイル保存性を改善するものであり、ポリビニルアルコールを凝固させることを目的とするものではない。

- 5 本発明で用いるほう酸塩としては、ほう砂、オルトほう酸塩、二ほう酸塩、メタほう酸塩、五ほう酸塩、及び八ほう酸塩等を挙げることができる。なお、ほう酸塩は特にこれらに限定されるものではないが、コスト、入手性等の観点からは、ほう砂を用いることが好ましい。処理液中のほう酸塩の濃度は必要に応じて適宜調整することができるが、無水物換算で0.5～4.5重量%の範囲であることが好ましく、1～3.5重量%の範囲であることが特に好ましい。ほう酸塩の濃度が高いと記録層の強度は強くなるが、光沢ムラが発生しやすくなるので白紙光沢が低下する傾向にある。また、ほう酸塩の濃度が低いと記録層の強度が弱くなる傾向がある。

- 15 処理液中にほう酸塩と共にほう酸を混合して用いると、ポリビニルアルコールの凝固状態を調整することが容易になり、良好な光沢感を有するインクジェット記録媒体を得ることが容易となるので好ましい。また、ほう酸塩とほう酸の濃度は、無水物換算後の合計で1～8重量%の範囲であることが好ましい。

- 20 処理液中には、ほう酸塩とほう酸を、配合比（ほう酸塩／ほう酸）が無水物換算での重量比で1／4～2／1となるように用いることが特に好ましい。ほう酸塩とほう酸の配合比が1／4未満では、ほう酸の割合が多くなりすぎて、記録層中のポリビニルアルコールの凝固が不十分となり、処理液付与ロールに軟凝固の記録層が付着して、良好な湿潤状態の記録層を得ることが出来ないことがある。一方、ほう酸塩とほう酸の配合比が2／1を越えると、記録層中の凝固したポリビニルアルコールが硬くなりすぎ、加熱された鏡面ドラムにプレスロールを介して湿潤状態の記録層を圧接させて乾燥した場合に、十分にドラム表面の光沢面を写し取ることが出来なくなり、良好な光沢面を得ることが難しくなることがある。

- 25

本発明においては、上記処理液中に水溶性マグネシウム塩を含有させる。水溶性マグネシウム塩としては種々のものを使用することができるが、特にファイル保存性の改善効果が大きい、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、及び硝酸マ

グネシウムが好ましい。また、インクジェット記録適性とファイル保存性のバランスの観点から、硝酸マグネシウムが最も好ましい。また、これらの水溶性マグネシウム塩は、必要に応じて2種類以上を適宜併用することも可能である。

- 5 処理液中の水溶性マグネシウム塩の濃度は、無水物換算で0.5～6重量%であることが好ましく、1～5重量%であることがより好ましい。濃度が低いとファイル保存性の改善効果が小さく、濃度が高いと記録層の強度が低下することに加え、白紙光沢が低下する傾向にある。

- 10 本発明における記録層および処理液には、必要に応じて剥離剤を添加することが出来る。添加する剥離剤の融点は90～150℃であることが好ましく、特に95～120℃であることが好ましい。上記の範囲で、剥離剤の融点が加熱した鏡面仕上げ面の表面温度とほぼ同じ温度となるため、剥離剤としての能力が最大限に発揮される。

- 15 本発明で使用する記録層用塗工液及び処理液には、必要に応じて顔料分散剤、保水剤、増粘剤、消泡剤、防腐剤、着色剤、耐水化剤、湿潤剤、蛍光染料、紫外線吸収剤、カチオン性高分子電解質等を適宜添加することができる。

- 20 本発明においては、塗布直後の湿潤状態にある記録層中のポリビニルアルコールを凝固させる作用を持つ処理液（処理液）を塗布した後、湿潤状態にある記録層を加熱された鏡面に圧着し、光沢を付与する（例えば凝固キャストコート法）ことが好ましい。処理液を塗布する際の記録層が乾燥状態である（例えばリウエットキャストコート法）と、鏡面仕上げ面の表面を写し取ることが難しく、表面の微小な凹凸が多くなるので銀塩写真並の光沢感を得にくい。

- 25 支持体上に記録層を設ける方法は、ブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラッシュコーター、キスコーター、スクイズコーター、カーテンコーター、ダイコーター、バーコーター、グラビアコーター、コンマコーター等の公知の塗工機を用いる方法の中から適宜選択して使用することができる。また、処理液を塗布する方法は、湿潤状態の記録層に塗布することのできる、例えばロール方式、スプレー方式、カーテン方式等の公知のいずれの方法を用いることもできる。

記録層の塗工量は、原紙の表面を覆い、かつ十分なインク吸収性が得られる範

- 5 困で任意に調整することができるが、印字濃度及びインク吸収性を両立させる観点から、片面当たり、固形分換算で $5 \sim 30 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、特に、生産性を加味すると $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。 30 g/m^2 を超えると、鏡面仕上げ面からの剥離性が低下し記録層が鏡面仕上げ面に付着するなどの問題を生じる。塗工量を多く必要とする場合には、支持体と記録層との間にアンダーコート層を設けても良い。

実施例

- 10 以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。又、特に断らない限り、以下に記載する「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。

実施例 1.

- 15 叩解度 285 ml の広葉樹晒クラフトパルプ (L-BKP) 100 部からなるパルプに、タルク 10 部、硫酸アルミニウム 1.0 部、合成サイズ剤 0.1 部、及び歩留向上剤 0.02 部を添加したパルプスラリーから、支持体を抄紙機で抄紙した。この支持体の両面に、ゲートロール装置によって片面当りの乾燥塗工量が 1.5 g/m^2 となるようにデンプンを塗工すると同時に、一方の面に、ブレード方式で乾燥塗工量が 7 g/m^2 となるように下記の塗工液 A をアンダーコート層として塗工し、坪量が 190 g/m^2 のインクジェット記録媒体用原紙を得た。

- 25 塗工液 A : 合成シリカ (ファインシール X-37 : 株式会社トクヤマ社製の商品名) 100 部に SB ラテックス (LX438C : 住友化学工業株式会社製の商品名) 5 部、ポリビニルアルコール (PVA117 : 株式会社クラレ製の商品名) 20 部、及びサイズ剤 (ポリマロン 360 : 荒川化学工業株式会社製の商品名) 5 部を配合して、濃度が 20 % の塗工液を調製した。

得られた原紙のアンダーコート層上に、下記の塗工液 B を、乾燥塗工量が 20 g/m^2 となるようにロールコーターを用いて塗工し、塗工された記録層が湿潤状態にあるうちに下記の処理液 C を用いて凝固させた。次いで、プレスロールを介して 105°C に加熱した鏡面ドラム表面に圧着して記録層に鏡面を写し取り、

坪量が 210 g/m^2 のインクジェット記録媒体を得た。このときの記録層の乾燥時間は 20 秒であった。

- 5 塗工液 B : 顔料として、高純度 γ -アルミナ (UA 5605 : 昭和電工株式会社製の商品名) 50 部と高純度 γ -アルミナ (AKP-G015 : 住友化学工業株式会社製の商品名) 50 部、結着剤としてポリビニルアルコール (PVA 224 : 株式会社クラレ製の商品名) 13 部、及び消泡剤 0.2 部を配合して、濃度が 28 % の塗工液を調製した。

- 10 処理液 C : ほう砂を無水物分で 1.7 % とほう酸を 5 %、硝酸マグネシウム 6 水和物を無水物分で 3 %、及び剥離剤 (FL-48C : 東邦化学工業社製の商品名) 0.2 % を配合して、濃度が 9.9 % の処理液を調製した。

実施例 2.

処理液 C における硝酸マグネシウム 6 水和物の配合濃度を無水物分で 1 % としたこと以外は、実施例 1 と全く同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

実施例 3.

- 15 処理液 C における硝酸マグネシウム 6 水和物の配合濃度を無水物分で 6 % としたこと以外は、実施例 1 と全く同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

実施例 4.

処理液 C における硝酸マグネシウム 6 水和物の配合濃度を無水物分で 9 % としたこと以外は、実施例 1 と全く同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

- 20 実施例 5.

処理液 C における硝酸マグネシウム 6 水和物の代わりに、硫酸マグネシウム 7 水和物を無水物分で 3 % 配合したこと以外は、実施例 1 と全く同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

実施例 6.

- 25 処理液 C における硝酸マグネシウム 6 水和物の代わりに、塩化マグネシウム 6 水和物を無水物分で 3 % 配合したこと以外は、実施例 1 と全く同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

実施例 7.

処理液 C における硝酸マグネシウム 6 水和物の代わりに、チオ硫酸マグネシウ

ム6水和物を無水物分で3%配合したこと以外は、実施例1と全く同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

実施例8.

- 5 処理液Cにおける硝酸マグネシウム6水和物の代わりに、酢酸マグネシウム4水和物を無水物分で3%配合したこと以外は、実施例1と全く同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

実施例9.

処理液Cで使用したほう砂の配合濃度を無水物分で0.4%としたこと以外は、実施例1と全く同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

- 10 実施例10.

処理液Cで使用したほう砂の配合濃度を無水物分で4%としたこと以外は、実施例1と全く同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

比較例1.

- 15 処理液Cにおける硝酸マグネシウム6水和物の代わりに、硝酸カルシウム4水和物を無水物分で3%配合したこと以外は、実施例1と全く同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

比較例2.

- 20 処理液Cにおける硝酸マグネシウム6水和物の代わりに、硫酸カルシウム2水和物を無水物分で3%配合したこと以外は、実施例1と全く同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

比較例3.

処理液Cにおける硝酸マグネシウム6水和物の代わりに、塩化バリウム2水和物を無水物分で3%配合したこと以外は、実施例1と全く同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

- 25 比較例4.

処理液Cにおける硝酸マグネシウム6水和物の配合濃度を0%としたこと以外は、実施例1と全く同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

比較例5.

硝酸マグネシウム6水和物を処理液Cに配合する代わりに、塗工液Bに無水物

分で3%配合したところ、塗工液Bの増粘が著しく、記録層を均一に塗工することが出来ず、インクジェット記録媒体を製造することが出来なかった。

比較例6.

- 5 処理液Cのほう砂の配合濃度を0%としたこと以外は、実施例1と全く同様に
してインクジェット記録媒体を得た。

実施例1～10及び比較例1～4並びに比較例6で得られたインクジェット記録媒体について、インクジェット記録試験、光沢感の評価、記録層強度の評価及びファイル保存性の評価を以下の方法で行った。結果は表1にまとめた通りである。各評価項目とも△以上であれば問題なく使用できる。

10 (1) インクジェット記録試験

インクジェットプリンター（PM-800C：セイコーエプソン株式会社の製品名）を用いて所定のベタ及び画像パターンを記録し、下記の基準によって評価した。

a、印字濃度

- 15 ブラック、シアン、マゼンタ、イエローの各ベタパターンの濃度を、マクベス濃度計（RD915, M a c b e t h社製）で測定し、測定値の合計を印字濃度とした。

b、インク吸収性（ブリーディング）

- 20 レッド（マゼンタとイエローの混色）とグリーン（シアンとイエローの混色）のベタ画像が隣接するパターンを印字し、その境界部における滲み（ブリード）を下記の基準によって目視で評価した。レッドとグリーンの境界部の滲み（ブリード）は黒色となるので、より厳密な評価ができる。

◎：境界部で滲みが全く認められない

○：境界部で滲みがほとんど認められない

- 25 △：境界部で滲みが多少認められる

×：境界部で滲みが著しく認められる

(2) 白紙光沢

J I S Z 8 7 4 1の方法に準じて測定した、白紙部分の20度鏡面光沢度を白紙光沢とした。白紙光沢が15%以上であれば、銀塩写真の光沢感を有してい

る。

(3) 記録層強度

記録層にボールペンで文字を書いた時の筆記性を目視で評価した。

◎：記録層がボールペンにより削り取られることは全くなく、筆記性はきわめて

5 良好である

○：記録層がボールペンにより削り取られることは殆どなく、筆記性は良好である

△：記録層がボールペンにより削られることがあるが、文字の判読には問題はない

10 ×：記録層がボールペンにより著しく削られてしまい、文字の判読が困難である

(4) ファイル保存性

クリアファイル（CL-A420：三菱鉛筆株式会社の製品名）にサンプルを3cm出して挟み、70℃で1週間加熱した後、処理前を基準とした処理後の色差（ ΔE^* ）を測定した。色差 ΔE^* が3.0以下であれば、ファイル保存性は

15 特に問題はないと評価した。

(表1)

	凝固液Cの配合				印字濃度	インク吸収性	白紙光沢 (%)	記録層強度	色差 (ΔE*)
	ほう砂	ほう酸	水溶性金属塩						
	配合量	配合量	種類	配合量					
実施例1	1.7	5	Mg(NO ₃) ₂	3	8.03	◎	25	○	1.6
実施例2	1.7	5	Mg(NO ₃) ₂	1	8.04	◎	28	○	2.6
実施例3	1.7	5	Mg(NO ₃) ₂	6	8.00	○	22	○	1.4
実施例4	1.7	5	Mg(NO ₃) ₂	9	7.92	△	15	△	1.3
実施例5	1.7	5	MgSO ₄	3	8.00	◎	24	○	2.3
実施例6	1.7	5	MgCl ₂	3	7.98	△	22	○	1.8
実施例7	1.7	5	MgS ₂ O ₃	3	7.99	◎	20	○	2.6
実施例8	1.7	5	Mg(CH ₃ COO) ₂	3	7.95	○	20	○	2.9
実施例9	0.4	5	Mg(NO ₃) ₂	3	8.04	◎	27	△	1.5
実施例10	4	5	Mg(NO ₃) ₂	3	8.02	◎	18	◎	2.4
比較例1	1.7	5	Ca(NO ₃) ₂	3	7.99	◎	19	○	3.6
比較例2	1.7	5	CaSO ₄	3	7.96	○	20	○	4.2
比較例3	1.7	5	BaCl ₂	3	7.94	△	17	○	4.5
比較例4	1.7	5	Mg(NO ₃) ₂	0	8.05	◎	30	○	4.9
比較例5	1.7	5	-	-	Mg(NO ₃) ₂ を塗工液Bに3部入れたところ塗工液Bの増粘が著しく塗工不能であった。				
比較例6	0	5	Mg(NO ₃) ₂	3	8.06	◎	29	×	1.2

表1から明らかなように、実施例1～10で得られた本発明のインクジェット記録媒体は、印字適性、白紙光沢、記録層強度、及びファイル保存性の全てにバランスがとれており良好であることが実証された。これに対し、水溶性金属塩として、マグネシウム塩以外のものを配合した比較例1～3、及び水溶性マグネシウム塩を配合しなかった比較例4では、ファイル保存による白紙の黄変が著しく、インクジェット記録媒体として満足できる品質ではなかった。また、処理液Cにほう酸塩を配合しなかった比較例6の場合には、印字適性、白紙光沢、及びファイル保存性は比較的良好であったが、記録層強度が著しく劣り、インクジェット記録媒体として満足できる品質とはならないことが確認された。

10

産業上の利用可能性

本発明のインクジェット記録媒体は、銀塩写真並の光沢感を有すると共に、記録層強度が強く、ファイル保存時に黄変することがない。また、優れたインク吸収性及び高い印字濃度の印字物を得ることが可能であり、高品位のインクジェット記録を実現することが出来るので、産業上極めて有用である。

15

請求の範囲

1. 透気性を有する支持体上に、アルミナとポリビニルアルコールを含有する記録層を設け、湿潤状態にある記録層上に前記ポリビニルアルコールを凝固させる作用を持つ処理液を塗布し、前記記録層が湿潤状態にあるうちに加熱した鏡面仕上げ面に該記録層を圧着して乾燥することにより、該記録層表面に光沢を付与してなるインクジェット記録媒体であって、前記処理液中にほう酸塩と水溶性マグネシウム塩が含有されていることを特徴とするインクジェット記録媒体。
- 5 2. 前記ほう酸塩と水溶性マグネシウム塩の濃度が、それぞれ無水物換算で0.4～6重量%及び0.5～6重量%であることを特徴とする、請求項1に記載されたインクジェット記録媒体。
- 10 3. 前記処理液中の水溶性マグネシウム塩が、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウムから選ばれた少なくとも1種の塩である、請求項1に記載されたインクジェット記録媒体。
- 15 4. 前記処理液中にほう酸が含有されている、請求項1に記載されたインクジェット記録媒体。
5. 前記記録層中の結着剤と顔料の割合が、顔料100重量部に対して結着剤5～30重量部である、請求項1に記載されたインクジェット記録媒体。
6. 前記結着剤中のポリビニルアルコールが30重量%以上である、請求項5に記載されたインクジェット記録媒体。
- 20 7. 前記処理液中に、更にほう酸が含有されている、請求項1に記載されたインクジェット記録媒体。
8. 前記ほう酸塩がほう砂である、請求項1に記載されたインクジェット記録媒体。
- 25 9. 前記処理液中のほう酸塩の濃度が、無水物換算で0.5～4.5重量%である、請求項1に記載されたインクジェット記録媒体。
10. 処理液中のほう酸塩とほう酸の配合比（ほう酸塩／ほう酸）が、無水物換算の重量比で1／4～2／1である、請求項7に記載されたインクジェット記録媒体。

- 1 1. 前記水溶性マグネシウム塩が、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム及び硝酸マグネシウムからなる群の中から選択された少なくとも1種の水溶性マグネシウム塩である、請求項1に記載されたインクジェット記録媒体。
- 1 2. 前記処理液中の水溶性マグネシウム塩の濃度が、無水物換算で0.5～6重量%である、請求項1に記載されたインクジェット記録媒体。
- 1 3. 前記記録層及び／又は処理液中に、更に剥離剤が含有されている、請求項1に記載されたインクジェット記録媒体。
- 1 4. 前記剥離剤の融点が90～150℃である、請求項13に記載されたインクジェット記録媒体。
- 10 1 5. 前記記録層の塗工量が5～30 g/m²である、請求項1に記載されたインクジェット記録媒体。
- 1 6. 透気性を有する支持体上に、アルミナとポリビニルアルコールを含有する記録層を設け、湿潤状態にある記録層上に、ほう酸塩と水溶性マグネシウム塩が含有された処理液を塗布し、前記記録層が湿潤状態にあるうちに加熱した鏡面仕上げ面に該記録層を圧着し乾燥することにより、該記録層表面に光沢を付与することを特徴とする、インクジェット記録媒体の製造方法。
- 15 1 7. 前記処理液中に、更にほう酸が含有されている、請求項16に記載されたインクジェット記録媒体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/02754

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B41M5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B41M5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-287442 A (Hokuetsu Paper Mills, Ltd.), 16 October, 2001 (16.10.01), Claims 1, 4; Par. Nos. [0020], [0030] (Family: none)	1-6, 8, 9, 11-16 7, 10, 17
A	JP 6-136691 A (Kanzaki Paper Mfg. Co., Ltd.), 17 May, 1994 (17.05.94), Full text (Family: none)	1-17
A	US 4620992 A (Kanzaki Paper Mfg. Co., Ltd.), 04 November, 1986 (04.11.86), Full text; all drawings & JP 60-146097 A	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
07 May, 2003 (07.05.03)

Date of mailing of the international search report
20 May, 2003 (20.05.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02754

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-166990 A (Kanzaki Paper Mfg. Co., Ltd.), 14 June, 1994 (14.06.94), Full text (Family: none)	1-17
A	JP 8-199495 A (Honshu Seishi Kabushiki Kaisha), 06 August, 1996 (06.08.96), Full text (Family: none)	1-17
A	JP 8-187932 A (Oji Paper Co., Ltd.), 23 July, 1996 (23.07.96), Full text (Family: none)	1-17
A	JP 8-332771 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 17 December, 1996 (17.12.96), Full text (Family: none)	1-17
A	JP 2001-10208 A (Konica Corp.), 16 January, 2001 (16.01.01), Full text (Family: none)	1-17
P,A	JP 2002-264466 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 18 September, 2002 (18.09.02), Full text (Family: none)	1-17
P,A	JP 2002-166644 A (Hokuetsu Paper Mills, Ltd.), 11 June, 2002 (11.06.02), Full text (Family: none)	1-17
P,A	WO 02/076756 A1 (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 03 October, 2002 (03.10.02), Full text (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2001-287442 A (北越製紙株式会社)	1-6, 8, 9,
A	2001. 10. 16、請求項1、4、【0020】、【0030】 (ファミリーなし)	11-16 7, 10, 17
A	J P 6-136691 A (神崎製紙株式会社)	1-17
A	1994. 05. 17、全文 (ファミリーなし)	
	US 4620992 A (Kanzaki Paper Mfg. Co., Ltd.,)	1-17
	1986. 11. 04、全文全図	
	& J P 60-146097 A	

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 05. 03

国際調査報告の発送日

20.05.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美



2H

3155

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 6-166990 A (神崎製紙株式会社) 1994. 06. 14、全文 (ファミリーなし)	1-17
A	J P 8-199495 A (本州製紙株式会社) 1996. 08. 06、全文 (ファミリーなし)	1-17
A	J P 8-187932 A (王子製紙株式会社) 1996. 07. 23、全文 (ファミリーなし)	1-17
A	J P 8-332771 A (日本製紙株式会社) 1996. 12. 17、全文 (ファミリーなし)	1-17
A	J P 2001-10208 A (コニカ株式会社) 2001. 01. 16、全文 (ファミリーなし)	1-17
P, A	J P 2002-264466 A (日本製紙株式会社) 2002. 09. 18、全文 (ファミリーなし)	1-17
P, A	J P 2002-166644 A (北越製紙株式会社) 2002. 06. 11、全文 (ファミリーなし)	1-17
P, A	WO 02/076756 A1 (日本製紙株式会社) 2002. 10. 03、全文 (ファミリーなし)	1-17